

Bohrlochbehandlungsmittel, enthaltend Ethercarbonsäuren

Die vorliegende Anmeldung betrifft Additive für Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Emulgatoren für wässrige Emulsionsbohrspülungen, sowie Bohrspülsysteme, die derartige Emulgatoren enthalten.

Flüssige Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringung des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickt fließfähige Systeme auf Wasser- oder auf Ölbasis. Die zuletzt genannten Systeme auf Ölbasis finden in der Praxis zunehmend Bedeutung und werden insbesondere im Bereich der Off-Shore-Bohrung eingesetzt. Bohrspülungen auf Ölbasis werden im allgemeinen als sogenannte Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt, die aus einem 3-Phasen-System bestehen: Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Es handelt sich dabei um Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen, d.h. die wässrige Phase ist heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Zur Stabilisierung des Gesamtsystems und zur Einstellung der gewünschten Gebrauchseigenschaften ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren bzw. Emulgatorensysteme, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Viskositätsregler sowie ggf. eine Alkalireserve. Zu Einzelheiten wird beispielsweise verwiesen auf die Veröffentlichung P.A. Boyd et al. "New base oil used in low toxicity oil muds"; Journal of Petroleum Technology, 1985, 137-142.

Wesentliches Kriterium für die Beurteilung der praktischen Anwendbarkeit derartiger Invert-Bohrspülsysteme sind die rheologischen Kenndaten. In für die Praxis geeigneten Bohrspülsystemen müssen bestimmte Viskositätswerte eingehalten werden, insbesondere muss eine ungesteuerte Verdickung und damit Viskositätserhöhung der Bohrspülung unbedingt verhindert werden, da ansonsten das Bohrgestänge während des Bohrprozesses feststecken kann (sogenanntes "Stuck-Pipe" vergl. Manual of Drilling Fluids Technology, NL Baroid/NL Inc. 1985, Chapter "Stuck Pipe") und ein derartiger Betriebszustand nur durch zeit- und kostenaufwendige Maßnahmen behoben werden kann. In der Praxis werden daher den Bohrspülsystemen vor und während der Bohrung geeignete Verdünner zugesetzt. Im Stand der Technik sind hier vorzugsweise anionische Tenside aus der Gruppe der Fettalkoholsulfate, der Fettalkoholethersulfate und der Alkylbenzolsulfonate bekannt. Es hat sich jedoch im praktischen Einsatz gezeigt, dass derartige Verbindungen zwar die Rheologie

der Bohrspülungen wirksam beeinflussen können, es wurde aber festgestellt, dass bei Einsatz von Bohrspülungen bei niedrigen Außentemperaturen, Probleme mit den aus dem Stand der Technik bekannten Verdünnern auftreten können. Dies betrifft insbesondere den Temperaturbereich von 50 °F (10 °C) und kälter. Hier kommt es trotz Verwendung der bekannten Verdünnern immer wieder zu einem Viskositätsanstieg, der dann nur schwer oder gar nicht kontrolliert werden kann.

Des Weiteren muss beachtet werden, dass die Bohrspülung, die ins Erdreich gepumpt wird, sich natürlich entsprechend aufwärmt, abhängig von der Tiefe z.B. auf Werte von 150 bis 250 °F (66 bzw. 121 °C), bei sehr tiefen Bohrungen bis 350 °F (178 °C), wobei es aber nicht immer gewünscht ist, dass die Rheologie im hohen Temperaturbereich ebenfalls beeinflusst wird. Vielmehr ist häufig nur eine selektive Beeinflussung der Rheologie im kritischen niedrigen Temperaturbereich gewünscht.

Außerdem sollten alle Additive und Hilfsmittel, die in Bohrspülssystemen off-shore und on-shore zum Einsatz kommen hohen Anforderungen in Bezug auf die biologische Abbaubarkeit sowie die Toxizität erfüllen. Auch stellen die Umgebungsbedingungen bei Erdreichterbohrungen, wie hohe Temperatur, hoher Druck, durch Einbruch saurer Gase erfolgende pH-Wert-Änderungen etc. hohe Anforderungen an die Auswahl möglicher Komponenten und Additive.

Sofern, wie heute häufig eingesetzt, wässrige Bohrspülssysteme in Emulsionsform Verwendung finden, ist die Mitverwendung von Emulgatoren zwingend. Dem Fachmann sind eine Vielzahl geeigneter Verbindungen bekannt, wie beispielsweise der Offenbarung der EP 0 948 577 zu entnehmen ist, deren technische Lehre auf spezielle, temperaturabhängige Emulsionen eingeschränkt ist. Allerdings sind der Schrift eine Vielzahl dem Fachmann für den Einsatz in Bohrspülungen geeignete Emulgatoren zu entnehmen. Verwiesen wird dazu auf die konkrete Offenbarung der Paragraphen 0066 bis 0076 in der EP 0 948 577 B1.

Die Auswahl von Emulgatoren für Bohrlochbehandlungssysteme und insbesondere von Bohrspülungen ist primär darauf gerichtet, solche Substanzen zu finden, die auch unter den extremen Bedingungen des praktischen Einsatzes zu einer maximalen Stabilität der Emulsion führen, d.h. es soll ein Viskositätsanstieg der Bohrspülmittel, insbesondere das Brechen der

Emulsion unbedingt verhindert werden. Dies gilt insbesondere bei Emulsionen des Typs Wasser-in-Öl.

Es wurde nun gefunden, dass der Einsatz bestimmter derivatisierter Carbonsäuren die gestellte Aufgabe löst.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung von Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel (I)



in der R für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw. Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht, x für eine Zahl von 1 bis 20 und y für Null oder eine Zahl von 1 bis 20 steht, mit der Maßgabe, dass die Summe aus x und y minimal 1 und maximal 25 beträgt, und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet und X für ein Wasserstoffatom oder ein ein- oder mehrwertiges Anion steht, in Bohrspülmitteln.

Ethercarbonsäuren als solche sind der Fachwelt seit langem bekannt. Ihre Herstellung wird beispielsweise in der EP 1 061 064 A1 beschrieben, wobei hier ein Fettalkohol in ein Alkoholat überführt, anschließend mit Alkylenoxiden umgesetzt und im alkalischen Milieu mit Chloressigsäurederivaten zum Endprodukt alkyliert wird.

Die Ethercarbonsäuren im Sinne der vorliegenden technischen Lehre können sowohl ethoxyliert als auch propoxyliert sein, wobei es ebenfalls vorteilhaft sein kann, sowohl Ethylenoxid als auch Propylenoxidgruppen im Molekül zu haben. Die Reihenfolge bzw. Abfolge der Gruppen ist nicht erfindungswesentlich. Es ist also möglich, sowohl Verbindungen der Formel (I) einzusetzen, die Ethylenoxidgruppen und Propylenoxidgruppen in separierten Blöcken enthalten als auch solche Produkte gemäß Formel (I), bei denen Ethylen und Propylenoxidgruppen zufällig verteilt sind (sogenannte Randomalkoxylate).

Es ist allerdings bevorzugt, solche Ethercarbonsäuren gemäß Formel (I) einzusetzen, die frei von Propylenoxidgruppen sind. Bevorzugt sind also Ethercarbonsäuren gemäß Formel (I), in denen der Index y für 0 steht. Dabei ist es des weiteren bevorzugt, dass es solche Ethercarbonsäuren gemäß Formel (I) als Emulgatoren eingesetzt werden, welche einen

Alkoxylierungsgrad x von 1 bis 15, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere von 1 bis 8 aufweisen. Die Auswahl der Alkylreste ist dahingehend vorteilhaft vorzunehmen, dass insbesondere geradkettige ungesättigte Verbindungen zu besonders vorteilhaften Ausführungsformen führen. Die Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel (I) können als freie Säuren oder als Salze in Gegenwart von ein- oder mehrwertigen Kationen vorliegen. Besonders bevorzugte Kationen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei das Ammoniumkation sowie die Alkali- bzw. Erdalkalikationen. Es ist weiterhin bevorzugt, die Ethercarbonsäuren der Formel (I) in Form ihrer Salze einzusetzen.

Die Ethercarbonsäuren gemäß der allgemeinen Formel (I) werden vorzugsweise als Emulgatoren in Bohrspülungen eingesetzt, wobei die Bohrspülung mind. eine wässrige und eine nicht-wässrige Phase enthalten muss. Dabei ist es besonders bevorzugt, die Ethercarbonsäuren gemäß Formel (I) als Emulgatoren in Bohrspülmitteln einzusetzen, die eine Wasser-in-Öl oder eine Öl-in-Wasser Emulsion ausbilden. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz der Ethercarbonsäuren gemäß Formel (I) für sogenannte Invert-Bohrspülungen, bei denen in einer kontinuierlichen Ölphase dispers eine Wasserphase emulgiert ist.

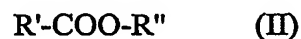
Es kann vorteilhaft sein, die Ethercarbonsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung in derartigen Bohrspülsystemen einzusetzen, wobei die Ölphase der Bohrspülungen ausgewählt ist aus Estern von gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Monocarbonsäuren mit 1 bis 24 C-Atomen und einwertigen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkoholen mit 1 bis 24 C-Atomen. Weiterhin bevorzugt ist der Einsatz in solchen Bohrspülmitteln, deren Ölphase lineare alpha-Olefine, interne Olefine oder Paraffine enthält. Es kann auch vorteilhaft sein, derartige Ölphasen einzusetzen, die aus Mischungen der oben als bevorzugt beschriebenen Carrierfluids stehen.

Die Ethercarbonsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung sollten vorzugsweise in Mengen von mindestens 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Spülung. Bevorzugt ist eine Menge von 0,1 bis maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise aber 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der gesamten Bohrspülung eingesetzt werden, um ihre erfindungsgemäße Wirkung optimal erfüllen zu können. Dabei ist der Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-% ganz besonders bevorzugt. Bezogen auf das Gewicht der Ölphase alleine sollten vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I) Verwendung finden, wobei der Bereich von 1 bis 10 Gew.-% hierbei besonders bevorzugt sein kann.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Ethercarbonsäuren führt zu einer Verbesserung der elektrischen Stabilität der emulgierten Systeme, insbesondere in Gegenwart von Seewasser. Auch die Filtrateigenschaften derartiger Bohrspülungen verbessern sich deutlich durch Zusatz der erfindungsgemäßen Ethercarbonsäuren. Ein weiterer positiver Effekt bei der Verwendung der Ethercarbonsäuren in Bohrspülmitteln ist darin zu sehen, dass die Bohrspülmittel auch bei der Kontaminierung noch ihre rheologischen Eigenschaften aufrechterhalten und es beispielsweise nicht zu einem nachteiligen Anstieg des Yield-Points kommt. Auch hier zeigt sich der positive Effekt, insbesondere bei mit Feststoffen und/oder Seewasser kontaminierten Invert-Bohrspülsystemen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft im Temperaturbereich von 5 bis 20°C fließ- und pumpfähige Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen, entweder auf Basis einer geschlossenen Ölphase, gewünschtenfalls in Abmischung mit einer beschränkten Menge einer dispersen wässrigen Phase (W/O-Invert-Typ) oder auf Basis einer O/W-Emulsion mit disperser Ölphase in der geschlossenen wässrigen Phase, gewünschtenfalls enthaltend gelöste und/oder dispergierte übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbildner, Emulgatoren, Fluid-loss-Additive, Netzmittel, feinteilige Beschwerungsstoffe, Salze, Alkalireserven und/oder Biozide, wobei sie in ihrer Ölphase Verbindungen enthalten, ausgewählt aus den Klassen

(a) Carbonsäureestern der Formel (II)



wobei R' für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 23 C-Atomen steht und R'' einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei der Rest R'' gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt sein kann,

- (b) linearen oder verzweigte Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen,
- (c) wasserunlöslichen symmetrischen oder unsymmetrischen Ether aus einwertigen Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wobei die Alkohole 1 bis 24 C-Atome enthalten können,
- (d) wasserunlöslichen Alkohole der Formel (III)



wobei R''' für einen gesättigten, ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen steht,

- (e) Kohlensäurediestern,
- (f) Paraffine,
- (g) Acetale

wobei diese Mittel Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Diese Mittel enthalten, in der geschlossenen Ölphase die Öle der oben aufgeführten Gruppen allein oder in Abmischung untereinander.

Besonders bevorzugt als Ölphase sind die Carbonsäureester der Formel (II) und hier insbesondere solche, die in der europäischen Offenlegungsschrift EP 0 374 672 bzw. EP 0 386 636 beschrieben werden. Besonders bevorzugt ist im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre, die Verbindungen der Formel (I) in solchen Invert-Bohrspülemulsionen einzusetzen, deren Ölphase Ester der Formel (II) enthält, wobei der Rest R' in Formel (II) für einen Alkylrest mit 5 bis 21 C-Atomen steht, vorzugsweise für Alkylreste mit 5 bis 17 und insbesondere Alkylreste mit 11 bis 17 C-Atomen. Besonders geeignete Alkohole in derartigen Estern basieren auf verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen; z.B. auf Methanol, Isopropanol, Isobutanol, oder 2-Ethylhexanol. Weiterhin bevorzugt sind Alkohole mit 12 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugte Ester sind gesättigte C12-C14-Fettsäureester bzw. ungesättigte C16-C18-Fettsäuren, jeweils mit Isopropyl-, Isobutyl- oder 2-Ethylhexanol als Alkoholkomponente. Weiterhin geeignet ist das 2-Ethylhyloctanoat. Weitere geeignete Ester sind Essigsäureester, hier besonders Acetate von C8-C18-Fettalkoholen.

Derartige Ölphasen, üblicherweise als Carrierfluids bezeichnet, sind beispielsweise aus älteren Schutzrechten der Anmelderin Cognis bekannt, wobei hier insbesondere auf die europäischen Patentanmeldungen 0 374 671, 0 374,672, 0 382 070, 0 386 638 verwiesen wird. Auch Ölphasen auf Basis linearer Olefine sind dem Fachmann bekannt, hier sei die europäische Offenlegungsschrift 0 765 368 erwähnt.

Auch verzweigte Ester vom Typ (a), wie sie beispielsweise in der WO 99/33932 (Chevron) oder in der EP 0 642 561 (Exxon) offenbart werden, sind geeignete Carrierfluids im erfindungsgemäßen Verfahren. die dort offenbarten Ester sind Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung. Weiterhin bevorzugt sind Abmischungen derartiger bevorzugter Ester untereinander.

Es ist auch bevorzugt, dass die Ölphase alpha-Olefine oder interne Olefine (IO) oder poly-alpha-Olefine (PAO) im Sinne der Komponente (b) enthalten. Die in der erfindungsgemäßen Ölphase vorliegenden IO beziehungsweise IO-Gemische enthalten dann entsprechende Verbindungen mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül, vorzugsweise mit 14 bis 24 C-Atomen und insbesondere mit bis zu 20 C-Atomen im Molekül. Sofern alpha-Olefine als Ölphase enthalten sind, werden vorzugsweise alpha-Olefine auf Basis von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen eingesetzt, wobei insbesondere gesättigte alpha-Olefine bevorzugt sind. Derartige bevorzugte Mischungen sind Gegenstand der EP 0 765 368 A1 der Anmelderin.

Weiterhin können geeignete Bestandteile der Ölphase wasserunlösliche symmetrische oder unsymmetrische Ether (c) aus einwertigen Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein, wobei die Alkohole 1 bis 24 C-Atome enthalten können. Derartige Bohrspülsysteme sind Gegenstand der europäischen Anmeldung 0 472 557. Auch wasserlösliche Alkohole der Gruppe (d) können bevorzugte Bestandteile der Ölphase im Sinne der vorliegenden technischen Lehre sein. Weiterhin sind Kohlensäurediester (e) gemäß der europäischen Anmeldung 0 532 570 geeignete Bestandteile der Ölphase. Diese Verbindungen können sowohl die gesamte Ölphase ausmachen als auch Teile davon. Auch Paraffine (f) und/oder Acetale (g) können als Bestandteile der Ölphase eingesetzt werden.

Es sind beliebige Mischungen der Verbindung a) bis g) untereinander möglich. Die Ölphase der erfindungsgemäßen Emulsionen setzt sich vorzugsweise zu mind. 50 Gew.-% aus derartigen bevorzugten Verbindungen (a) bis (g) zusammen, insbesondere sind solche Systeme bevorzugt, bei denen die Ölphase zu 60 bis 80 % und insbesondere zu 100 Gew.-% aus Verbindungen (a) bis (g) oder Mischungen daraus bestehen.

Die Ölphasen selbst weisen dann vorzugsweise Flammpunkte oberhalb 85 °C und vorzugsweise oberhalb 100°C auf. Sie sind insbesondere als Invert-Bohrspülungen vom W/O-Typ ausgebildet und enthalten dabei vorzugsweise die disperse wässrige Phase in Mengen von etwa 5 von wasserbasierten O/W-Emulsionsspülungen die Menge der dispersen Ölphase im Bereich von etwa 1 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 8 bis 50 Gew.-% liegt. Die geschlossenen Ölphasen derartiger erfindungsgemäßen Spülungen weisen im Temperaturbereich von 0 bis 5°C eine Brookfield(RVT)-Viskosität unterhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht über 40 mPas auf. Der pH-Wert der Spülungen ist vorzugsweise auf einen pH-Wert im Bereich von etwa neutral bis mäßig basisch, insbesondere auf den Bereich von

etwa 7,5 bis 11 eingestellt, wobei der Einsatz von Kalk als Alkalireserve besonders bevorzugt sein kann.

Wasser ist ebenfalls ein Bestandteil der beschriebenen Bohrspülsysteme. Das Wasser wird vorzugsweise in Mengen von minimal etwa 0,5 Gew.-% in den Invert-Emulsionen vorhanden sein. Es ist aber bevorzugt, dass mindestens 5 bis 10 Gew.-% Wasser enthalten sind. Wasser in Bohrspülsystemen der hier beschriebenen Art enthält zum Ausgleich des osmotischen Gefälles zwischen der Bohrspülung und dem Formationswasser immer Anteile von Elektrolyten, wobei Calcium- und oder Natrium-Salze die bevorzugten Elektrolyte darstellen. Insbesondere CaCl_2 wird häufig verwendet. Aber auch andere Salze aus der Gruppe der Alkali- und/oder Erdalkali-Gruppe sind geeignet, beispielsweise Kaliumacetate und/oder Formiate.

Vorzugsweise werden die Ethercarbonsäuren der Formel (I) im Sinne der Erfindung als Emulgatoren in solchen Spülungssystemen eingesetzt, die, bezogen auf die gesamte Flüssigphase, 10 bis 30 Gew.-% Wasser und somit 90 bis 70 Gew.-% der Ölphase enthalten. Wegen des hohen Anteils an dispergierten Feststoffen in Invert-Bohrspülungen, wird hier nicht Bezug genommen auf das Gesamtgewicht der Spülung, also Wasser- Öl und Feststoffphase. Die Ethercarbonsäuren der Formel (I) sind öllöslich und befinden sich daher ganz überwiegend in der Ölphase und deren Grenzflächen zur Wasserphase.

Weitere bevorzugte Mischungsverhältnisse liegen bei 80 Gew.-% Ölphase und 20 Gew.-% Wasserphase. Die Bohrspülungen im Sinne der vorliegende technischen Lehre können noch weitere, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Hier kommen insbesondere weitere Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Viskositätsbildner und Alkalireserven, insbesondere lime ($= \text{Ca}(\text{OH})_2$) aber auch Biozide oder sogenannte wetting agents, welche die Benetzbarkeit von Oberflächen verbessern, in Betracht.

Für die Praxis brauchbare Emulgatoren sind Systeme, die zur Ausbildung der geforderten W/O-Emulsionen geeignet sind. In Betracht kommen insbesondere ausgewählte oleophile Fettsäuresalze, beispielsweise solche auf Basis von Amidoaminverbindungen. Emulgatoren der hier betroffenen Art werden im Handel als hoch- konzentrierte Wirkstoffaufbereitungen vertrieben und können beispielsweise in Mengen von etwa 2,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von etwa 3 bis 4 Gew.-% - jeweils bezogen auf Ölphase - Verwendung finden.

Als fluid-loss-Additiv und damit insbesondere zur Ausbildung einer dichten Belegung der Bohrwandungen mit einem weitgehend flüssigkeitsundurchlässigen Film wird in der Praxis insbesondere hydrophobierter Lignit eingesetzt. Geeignete Mengen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 5 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 lb/bbl oder besonders bevorzugt im Bereich von etwa 5 bis 8 Gew.-% - bezogen auf die Ölphase.

In Bohrspülungen der hier betroffenen Art ist der üblicherweise eingesetzte Viskositätsbildner ein kationisch modifizierter feinteiliger Bentonit, der insbesondere in Mengen von etwa 8 bis 10 und vorzugsweise von 2 bis 5 lb/bbl oder im Bereich von 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Ölphase, verwendet werden kann. Das in der einschlägigen Praxis üblicherweise eingesetzte Beschwerungsmittel zur Einstellung des erforderlichen Druckausgleiches ist Baryt (BaSO_4), dessen Zusatzmengen den jeweils zu erwartenden Bedingungen der Bohrung angepasst wird. Es ist beispielsweise möglich, durch Zusatz von Baryt das spezifische Gewicht der Bohrspülung auf Werte im Bereich bis etwa 2,5 und vorzugsweise im Bereich von etwa 1,3 bis 1,6 zu erhöhen. Ein anderes geeignetes Beschwerungsmittel ist Calciumcarbonat.

Es kann bevorzugt sein, neben den Ethercarbonsäuren der Formel (I) noch freie, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren der allgemeinen Formel R-COOH , in der R für Alkyl- oder Alkenylreste mit 5 bis 21 C-Atomen steht, mit zu verwenden. Dabei sollten diese Fettsäuren vorzugsweise in Mengen von mindesten 0,1, vorzugsweise 0,3 Gew.-% und vorteilhafterweise im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Spülung, eingesetzt werden. Ein besonders bevorzugter Bereich liegt bei 0,3 bis 2,0 Gew.-%. Bezogen auf das Gewicht der Ölphase sollten die freien Fettsäuren vorzugsweise in Mengen von 1,5 bis 6 Gew.-% eingesetzt werden. Es ist außerdem bevorzugt, dass die freien Fettsäuren in einem Mengenverhältnis von ca. 1 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis maximal 10 : 1 zu den Ethercarbonsäuren der Formel (I) eingesetzt werden.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethercarbonsäuren führt zu einen zu stabilen Emulsionen, zum anderen können auch die Filtratwerte der Spülungssysteme verbessert werden. Weiterhin wird die Rheologie der Spülung, auch bei niedrigen Temperaturen, wie beispielweise von 10 °C und kleiner, positiv beeinflusst. Es kann vorteilhaft sein, die Ethercarbonsäuren der vorliegenden Anmeldung als alleinige Emulgatoren in Invert-Bohrspülsystemen zu verwenden. Es ist aber auch möglich Mischungen der Ethercarbonsäuren mit anderen bekannten Emulgatoren einzusetzen. Bevorzugt sind hier solche Emulgatoren, die in der Lage sind W/O-Emulsionen auszubilden. Eine weitere

vorteilhafte Eigenschaft der Verbindungen der Formel (I) ist darin zu sehen, dass deren Einsatz in Bohrspülungen, insbesondere in Invert-Systemen, auch bei den unterschiedlichsten Additivkombinationen oder Carrierfluids zu einer verbesserten, d.h. verringerten Viskosität führt, wobei dieser Verdünnungseffekt vorzugsweise dann auftritt wenn neben den Verbindungen der Formel (I) noch weitere, öllösliche Tenside, z.B. nichtionische Tenside auf Basis von Umsetzungsprodukten von Fettsäure-Epoxiden mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. eingesetzt werden. In Kombination mit anderen Tensiden können die Verbindungen der Formel (I) aber auch eine Dispergatorwirkung entfalten, d.h. sie führen bei voll formulierten Spülungssystemen zu einer besseren Verteilung der Feststoffe, insbesondere bei niedrigen Temperaturen.

Beispiele

Beispiel 1

Zum Test der vorliegenden technischen Lehre wurden Bohrspülmittel mit der folgenden allgemeinen Zusammensetzung hergestellt:

Ölphase ¹⁾	173 ml
Wasser	77 ml
Viskositätsbildner ²⁾	2 g
Emulgator ³⁾	8 g
Ca(OH) ₂	2 g
Fluid loss Additive ⁴⁾	7 g
Bariumsulfat	327 g
CaCl ₂ * 2 H ₂ O	27 g
Öl/Wasser-Verhältnis	70/30 (v/v)
Dichte:	14 lb/gal (1,7 g/l)

- 1) C₁₆-C₁₈-alpha-Olefin, isomerisiert, Fa. Chevron; Dichte bei 20 °C: 0,785 g/cm³, Brookfield(RVT)-Viskosität bei 20 °C 5,5 mPas
- 2) modifizierter organophiler Bentonit, Geltone II, Fa. Baroid
- 3) Aminoamid
- 4) modifizierter Braunkohlestaub, Duratone HT, Fa. Baroid

Die Bestandteile wurden in einem Hamilton-Mixer in der folgenden Reihenfolge vermischt: Ölphase, Wasser, Viskositätsbildner, Emulgator, Lime, fluid-loss additiv, Bariumsulfat, dann das Calciumchlorid und optional das kontaminierende Mittel (Rev dust). Anschließend wurde ggf. das erfindungsgemäßen Additiv zugesetzt, eine gesättigte C₁₂-C₁₈-Ethercarbonsäure gemäß Formel (I), in der x für 2 bis 5 steht y ist Null, und dann die rheologischen Kenndaten Plastische Viskosität (PV), Fließgrenze (Yield point YP) sowie die Gelstärke (Gels 10''') nach 10 Sekunden und 10 Minuten der Spülungen mit einem Fann-SR12 Rheometer (Fa. Fann) bestimmt. Weiterhin wurde die elektrische Stabilität gemessen.

Anschließend wurde die Bohrspülung einer Testung in einem Roller Oven (Fa. Baroid) bei Temperaturen von 121 °C (250 °F) für 16 h unterzogen. (After Hot Rolling = AHR in der Tabelle bzw. Before Hot Rolling = BHR).

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse aufgeführt, wobei eine Invert-Bohrspülung mit (B) und ohne (A) das erfindungsgemäße Additiv untersucht wurden. Das Additiv im Sinne der vorliegenden Erfindung wurde in Mengen von 1 g der obigen Rahmenrezeptur zugesetzt, wobei der Gehalt an Standardemulgator gleichzeitig auf 7 g reduziert wurde.

Tabelle 1:

System No.:		A		B	
		BHR	AHR	BHR	AHR
Hours rolled/aged	h		16		16
Hot roll temp.	°F		250		250
Static age temp.	°F		-		-
Electrical stab.	V	190	210	350	240
PV	cP	29	27	28	26
YP	lb/100 ft ²	21	18	12	6
Gels 10"/10'	lb/100 ft ²	10/11	7/8	7/8	6/7

Man erkennt, dass der Zusatz an Ethercarbonsäuren der Formel (I) zu einer deutlichen Verbesserung der elektrischen Stabilität bei gleichzeitiger Verringerung der Viskosität führt

Beispiel 2

In einem weiteren Test wurden die Invertbohrspülungen wie im Beispiel 1 hergestellt und deren rheologischen Eigenschaften getestet. Allerdings wurde jetzt noch Filterasche, sogenannter „Rev dust“ als Verunreinigung in Mengen von jeweils 35 g zugesetzt, um das Verhalten der Spülung bei Kontamination durch erhöhten Feststoffgehalt zu testen. Die Spülung A enthielt 8 g des Standardemulgators, die Spülung B enthielt statt dessen 8 g der erfindungsgemäßen Ethercarbonsäure wie im Beispiel 2. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zu finden:

Tabelle 2:

System No.:		A		B	
			AHR		AHR
Hours rolled/aged	h		16		16
Hot roll temp.	°F		250		250
Static age temp.	°F		-		-
PV	cP		49		49
YP	lb/100 ft ²		34		6
Gels 10''/10'	lb/100 ft ²		13/27		3/3

Beispiel 3

Es wurden Invertbohrerspülungen wie im Beispiel 1 hergestellt und getestet. Allerdings enthielt die Spülung (A) 8 g des Standardemulgators während die Spülung (B) 2 g des erfindungsgemäßen Ethercarbonsäure enthielt und nur 4 g des Standardemulgators. Als Ölphase wurde eine Mischung aus dem alpha-Olefin wie im Beispiel 1 beschrieben und einem Fettsäureester auf Basis von C₈-C₁₈-Fettsäuren mit 2-Ethylhexanol verwendet.

Neben den rheologischen Kenndaten wurden hier auch die Filtratwerte mit einem Fann High Temperature – High Pressure Modell HTHP ermittelt. die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 aufgeführt:

Tabelle 3:

System No.:		A		B	
		BHR	AHR	BHR	AHR
Hours rolled/aged	h		16		16
Hot roll temp.	°F		250		250
Static age temp.	°F		-		-
PV	cP	34	34	35	29
YP	lb/100 ft ²	63	45	29	9
Gels 10''/10'	lb/100 ft ²	28/32	20/24	11/13	5/6
HTHP total	ml		3,2		2,4
HTHP water	ml		-		-
HTHP oil	ml		3,2		2,4
HTHP temp.	°F		250		250

Beispiel 4:

Es wurden drei Invertbohrspülungen wie im Beispiel 1 hergestellt und getestet. Das System (A) enthielt 8 g des Standardemulgators, das System (B) enthielt statt dessen 2 g der erfindungsgemäßen Ethercarbonsäure mit 2 Mol Ethylenoxid pro Mol Säure sowie 4 Mol einer ungesättigten Fettsäure (Rübölfettsäure, erucaarm, OMC 392, Fa. Cognis), die Spülung (C) enthielt an Stelle des Standardemulgators 3 g Ethercarbonsäure und 5 g ungesättigter Fettsäure OMC 392. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 4 zu finden:

Tabelle 4:

System No.:		A		B		C	
		BHR	AHR	BHR	AHR		
Hours rolled/aged	h		16		16		16
Hot roll temp.	°F		250		250		250
Static age temp.	°F		-		-		-
PV	cP	29	27	32	25	31	27
YP	lb/100 ft ²	21	18	16	10	11	2
Gels 10"/10'	lb/100 ft ²	10/11	7/8	10/13	7/7	6/7	3/4

Beispiel 5

Es wurde eine Spülung wie im Beispiel 1 hergestellt. Die erfindungsgemäße Spülung B enthielt 6 g eines Umsetzungsprodukts aus einem C₁₂-C₁₆-Epoxid mit Ethylenglykol (Epicol G 246, Cognis) und 2 g der erfindungsgemäßen Ethercarbonsäure. In der Vergleichspülung A wurden wieder 8 g des Standardemulgators verwendet. Die Spülungen wurden jeweils bei 150 °F gealtert. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 5 zu finden:

Tabelle 5:

System No.:		A		B	
		BHR	AHR	BHR	AHR
Hours rolled/aged	h		16		16
Hot roll temp.	°F		150		150
Static age temp.	°F		-		-
Electrical stab.	V	450	320	700	400
PV	cP	25	23	26	25
YP	lb/100 ft ²	18	17	17	9
Gels 10"/10'	lb/100 ft ²	7/9	7/9	6/8	5/6

Die erfindungsgemäße Spülung B zeigt eine höhere elektrische Stabilität gegenüber der Vergleichspülung.

Beispiel 6:

Es wurden drei Invert-Spülungen auf Basis eine Paraffinöls als Ölphase hergestellt. Als zusätzlicher Feststoff wurde jeweils die Filterasche (Rev Dust) zugesetzt. Die Spülungen wurden bei 65 °C für 16 h wie oben beschrieben gealtert. Das Öl/Wasser-Verhältnis war 80 : 20. Die rheologischen Kenndaten wurden bei 8 °C gemessen. Die Ergebnisse der Tabelle 6 zeigen, dass auch unter diesen Bedingungen der Zusatz der Verbindungen der Formel (I) die Rheologie der Spülungen positiv beeinflusst.

Tabelle 6:

Paraffinöl	g	164,4	164,4	164,4
Ethercarbonsäure 2 EO	g	#	0,8	1,1
Wasser	g	51,1	51,1	51,1
CaCl ₂ * 2H ₂ O	g	23,6	23,6	23,6
Viskositätsbildner ¹⁾	g	2,1	2,1	2,1
Lime	g	4,21	4,21	4,21
Primäremulgator ²⁾	g	4,21	4,21	4,21
Fettsäuremischung ³⁾	g	1,05	1,05	1,05
Fluid Loss Reducer ⁴⁾	g	4,91	4,91	4,91
Bariumsulfat	g	342,1	342,1	342,1
Rev Dust	g	45	45	45
System No.:		A	B	C
		AHR	AHR	AHR
PV	cP	125	122	120
YP	lb/100 ft ²	26	22	20
Gels 10"/10'	lb/100 ft ²	10/17	5/8	4/7

Paraffinöl: d (20°C) = 0,835g/cm³, V (20°C) = 6,2 mm²/s

¹⁾ 73% Ölsäure; 8% Linolsäure und 19% ungesättigte Fettsäuren

²⁾ Aminoamid

³⁾ modifizierter organophiler Bentonit, Gel-tone II, Fa. Baroid

⁴⁾ Braunkohlestaub

Patentansprüche

1. Verwendung von Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel (I)



in der R für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw. Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht, x für eine Zahl von 1 bis 20 und y für Null oder eine Zahl von 1 bis 20 steht, mit der Maßgabe, dass die Summe aus x und y minimal 1 und maximal 25 beträgt, und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet und X für ein Wasserstoffatom oder ein ein- oder mehrwertiges Kation steht, in Bohrspülmitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ethercarbonsäuren der Formel (I) als Emulgatoren in Bohrspülungen eingesetzt werden, die mindestens eine wässrige und ein nicht-wässrige Phase enthalten.
3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ethercarbonsäuren als Emulgatoren in Bohrspülmitteln verwendet werden, die eine Wasser-in-Öl oder eine Öl-in-Wasser Emulsion bilden.
4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ethercarbonsäuren in wässrigen Emulsionsbohrspülsystemen verwendet werden, die als Ölphase Ester aus gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Monocarbonsäuren mit 1 bis 24 C-Atomen mit einwertigen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkoholen mit 1 bis 24 C-Atomen enthalten.
5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass, die Ethercarbonsäuren in wässrigen Emulsionsbohrspülsystemen verwendet werden, die als Ölphase lineare alpha-Olefine, interne Olefine und/oder Paraffine enthalten.
6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass solche Ethercarbonsäuren der Formel (I) eingesetzt werden, wobei in der Formel (I) y Null bedeutet.

7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass solche Ethercarbonsäuren der Formel (I) eingesetzt werden, wobei in der Formel (I) x eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 8 bedeutet.
8. Verwendung der Ethercarbonsäuren der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Ethercarbonsäuren in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Bohrspülung, eingesetzt werden.
9. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass neben den Ethercarbonsäuren der Formel (I) noch freie Fettsäuren verwendet werden.
10. Bohrlochbehandlungsmittel, welches im Temperaturbereich von 5 bis 20°C fließ- und pumpfähige ist, auf Basis einer geschlossenen Ölphase in Abmischung mit einer beschränkten Menge einer dispersen wässrigen Phase (W/O-Invert-Typ), enthaltend optional gelöste und/oder dispergierte übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbildner, Fluid-loss-Additive, Netzmittel, feinteilige Beschwerungsstoffe, Salze, Alkalireserven und/oder Biozide, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel Verbindungen gemäß Formel (I) im Anspruch 1 enthalten.
11. Bohrlochbehandlungsmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölphase ausgewählt ist aus den Klassen

(a) Carbonsäureestern der Formel (II)



(II)

wobei R' für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 23 C-Atomen steht und R'' einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei der Rest R'' gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt sein kann,

(b) linearen oder verzweigte Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen,

- (c) wasserunlöslichen symmetrischen oder unsymmetrischen Ether aus einwertigen Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wobei die Alkohole 1 bis 24 C-Atome enthalten können,
- (d) wasserunlöslichen Alkohole der Formel (III)



wobei R^{III} für einen gesättigten, ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen steht,

- (e) Kohlensäurediestern
- (f) Paraffine,
- (g) Acetale

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP/EP2004/008089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K7/02 C09K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 E21B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/04138 A (CLARIANT GMBH) 28 January 1999 (1999-01-28)	1
A	the whole document	2-11
A	EP 0 948 577 A (HENKEL KGAA) 13 October 1999 (1999-10-13) cited in the application page 10 - page 12	1-11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199954 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1999-631902 XP002308760 & RO 114 973 B (PETROM RA ICPT) 30 September 1999 (1999-09-30) abstract	1-11
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 2004

Date of mailing of the international search report

15/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zimpfer, E

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 061 064 A (CLARIANT GMBH) 20 December 2000 (2000-12-20) cited in the application the whole document -----	1-11

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9904138	A	28-01-1999	DE 19730085 A1	21-01-1999
			BR 9811691 A	26-09-2000
			CN 1263581 T	16-08-2000
			DE 59800567 D1	26-04-2001
			WO 9904138 A1	28-01-1999
			EP 0995012 A1	26-04-2000
			ID 24250 A	13-07-2000
			NO 20000165 A	12-01-2000
			TW 466269 B	01-12-2001
			US 6063146 A	16-05-2000
EP 0948577	A	13-10-1999	DE 19643840 A1	07-05-1998
			US 6022833 A	08-02-2000
			AT 210709 T	15-12-2001
			AT 211162 T	15-01-2002
			AU 732612 B2	26-04-2001
			AU 5051398 A	22-05-1998
			AU 726703 B2	16-11-2000
			AU 6908798 A	22-05-1998
			BR 9712459 A	19-10-1999
			CA 2270716 A1	07-05-1998
			CA 2271040 A1	07-05-1998
			CN 1235627 A	17-11-1999
			CN 1235628 A	17-11-1999
			DE 59705817 D1	24-01-2002
			DE 59705924 D1	31-01-2002
			DK 948577 T3	02-04-2002
			DK 951519 T3	15-04-2002
			EG 21231 A	31-03-2001
			EG 20996 A	30-09-2000
			WO 9818881 A1	07-05-1998
			WO 9818882 A1	07-05-1998
			EP 1020507 A2	19-07-2000
			EP 0948577 A1	13-10-1999
			EP 0951519 A1	27-10-1999
			ES 2169367 T3	01-07-2002
			HU 9904231 A2	28-06-2000
			ID 24671 A	27-07-2000
			ID 23402 A	20-04-2000
			JP 2001503093 T	06-03-2001
			JP 2001502749 T	27-02-2001
			NO 973524 A	04-05-1998
			NO 992076 A	29-04-1999
			NO 992077 A	29-04-1999
			NZ 335491 A	29-09-2000
			NZ 335498 A	26-04-2002
			PT 948577 T	28-06-2002
			RU 2193589 C2	27-11-2002
			RU 2196798 C2	20-01-2003
			TR 9900795 T2	21-07-2000
			TR 9900796 T2	21-07-1999
			TW 381142 B	01-02-2000
			US 6165946 A	26-12-2000
			ZA 9709724 A	22-05-1998
			ZA 9709729 A	30-04-1998
			BR 9712481 A	26-10-1999
RO 114973	B	30-09-1999	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008089

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1061064	A	20-12-2000	DE 19928128 C1 30-11-2000
			DE 50002635 D1 31-07-2003
			EP 1061064 A1 20-12-2000
			ES 2201974 T3 01-04-2004
			JP 2001011011 A 16-01-2001
			US 6326514 B1 04-12-2001
<hr/>			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K7/02 C09K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 E21B C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/04138 A (CLARIANT GMBH) 28. Januar 1999 (1999-01-28)	1
A	das ganze Dokument	2-11
A	EP 0 948 577 A (HENKEL KGAA) 13. Oktober 1999 (1999-10-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 10 - Seite 12	1-11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199954 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1999-631902 XP002308760 & RO 114 973 B (PETROM RA ICPT) 30. September 1999 (1999-09-30) Zusammenfassung	1-11
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zimpfer, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 061 064 A (CLARIANT GMBH) 20. Dezember 2000 (2000-12-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9904138 A	28-01-1999	DE 19730085 A1	21-01-1999
		BR 9811691 A	26-09-2000
		CN 1263581 T	16-08-2000
		DE 59800567 D1	26-04-2001
		WO 9904138 A1	28-01-1999
		EP 0995012 A1	26-04-2000
		ID 24250 A	13-07-2000
		NO 20000165 A	12-01-2000
		TW 466269 B	01-12-2001
		US 6063146 A	16-05-2000
EP 0948577 A	13-10-1999	DE 19643840 A1	07-05-1998
		US 6022833 A	08-02-2000
		AT 210709 T	15-12-2001
		AT 211162 T	15-01-2002
		AU 732612 B2	26-04-2001
		AU 5051398 A	22-05-1998
		AU 726703 B2	16-11-2000
		AU 6908798 A	22-05-1998
		BR 9712459 A	19-10-1999
		CA 2270716 A1	07-05-1998
		CA 2271040 A1	07-05-1998
		CN 1235627 A	17-11-1999
		CN 1235628 A	17-11-1999
		DE 59705817 D1	24-01-2002
		DE 59705924 D1	31-01-2002
		DK 948577 T3	02-04-2002
		DK 951519 T3	15-04-2002
		EG 21231 A	31-03-2001
		EG 20996 A	30-09-2000
		WO 9818881 A1	07-05-1998
		WO 9818882 A1	07-05-1998
		EP 1020507 A2	19-07-2000
		EP 0948577 A1	13-10-1999
		EP 0951519 A1	27-10-1999
		ES 2169367 T3	01-07-2002
		HU 9904231 A2	28-06-2000
		ID 24671 A	27-07-2000
		ID 23402 A	20-04-2000
		JP 2001503093 T	06-03-2001
		JP 2001502749 T	27-02-2001
		NO 973524 A	04-05-1998
		NO 992076 A	29-04-1999
		NO 992077 A	29-04-1999
		NZ 335491 A	29-09-2000
		NZ 335498 A	26-04-2002
		PT 948577 T	28-06-2002
		RU 2193589 C2	27-11-2002
		RU 2196798 C2	20-01-2003
		TR 9900795 T2	21-07-2000
		TR 9900796 T2	21-07-1999
		TW 381142 B	01-02-2000
		US 6165946 A	26-12-2000
		ZA 9709724 A	22-05-1998
		ZA 9709729 A	30-04-1998
		BR 9712481 A	26-10-1999
RO 114973 B	30-09-1999	KEINE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008089

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1061064	A	20-12-2000	DE	19928128 C1	30-11-2000
			DE	50002635 D1	31-07-2003
			EP	1061064 A1	20-12-2000
			ES	2201974 T3	01-04-2004
			JP	2001011011 A	16-01-2001
			US	6326514 B1	04-12-2001
<hr/>					